

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

⑤

(11)Publication number : 2001-332298

(43)Date of publication of application : 30.11.2001

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/58

(21)Application number : 2000-147898

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.05.2000

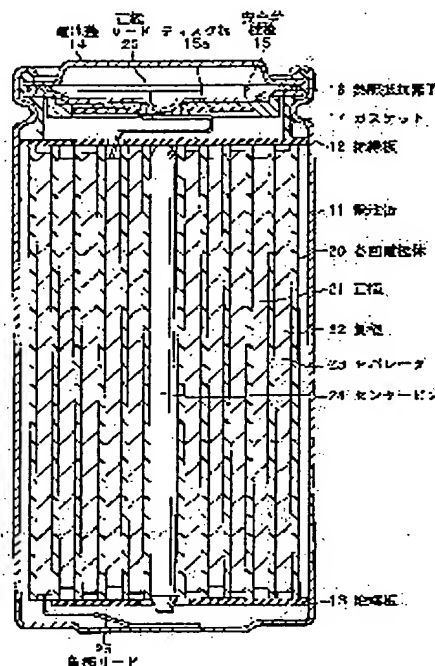
(72)Inventor : AKASHI HIROYUKI

## (54) ELECTROLYTE AND SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an electrolyte superior in its oxidation resistance and reduction resistance, and to provide a secondary battery using it.

**SOLUTION:** A positive pole 21 and negative pole 22 of a belt shape are provided with a wound electrode 20, wound via a separator 23 to be placed inside a battery can 11. The electrolyte is impregnated into the separator 23. This contains not only an electrolytic solution, where a lithium salts are dissolved in the solvent but also 1,3-dioxolane of which the concentration is 6.3 weight % or lower. This contributes to restraining the chemical denaturing reaction of the electrolyte and to preventing the capacities of the positive pole 21 and negative pole 22 from deterioration, even if the positive pole 21 and the negative pole 22 become of a high potential and low potential respectively at the time of charge. As a result, the battery is in a position, so that a large capacity and high energy density can be aimed at.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-332298

(P2001-332298A)

(43) 公開日 平成13年11月30日 (2001. 11. 30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 10/40		H 0 1 M 10/40	A 5 H 0 2 9
4/02		4/02	C 5 H 0 5 0
4/58		4/58	D

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-147898 (P2000-147898)

(22) 出願日 平成12年 5 月19日 (2000. 5. 19)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号 ソニ  
ー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

Fターム (参考) 5H029 AJ07 AK03 AL07 AM03 AM04

AM05 AM07 BJ02 BJ14 DJ01

DJ09 HJ01

5H050 AA07 AA08 AA13 BA17 CA08

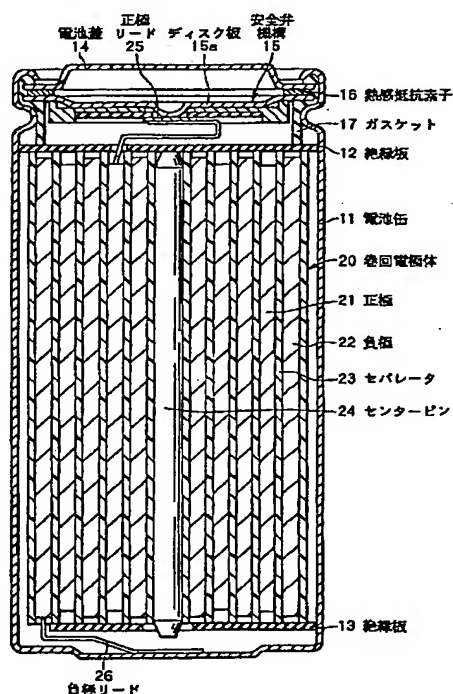
CB08 HA01

(54) 【発明の名称】 電解質および二次電池

(57) 【要約】

【課題】 耐酸化性および耐還元性に優れた電解質およびそれを用いた二次電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を電池缶 1 1 の内部に備える。セパレータ 2 3 には電解質が含浸されている。電解質は、溶媒にリチウム塩が溶解された電解液を含むと共に、この電解液において 1, 3-ジオキソランを 6. 3 質量%以下の濃度範囲で含んでいる。これにより、充電時において正極 2 1 が高電位となり、負極 2 2 が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極 2 1 および負極 2 2 の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質塩と、1, 3-ジオキソランとを含むことを特徴とする電解質。

【請求項2】 溶媒に電解質塩が溶解された電解液を含むと共に、この電解液において1, 3-ジオキソランを6. 3質量%以下の濃度範囲で含むことを特徴とする請求項1記載の電解質。

【請求項3】 正極および負極と共に、電解質塩を含む電解質を備えた二次電池であって、前記電解質は、1, 3-ジオキソランを含むことを特徴とする二次電池。

【請求項4】 前記電解質は、溶媒に電解質塩が溶解された電解液を含むと共に、この電解液において1, 3-ジオキソランを6. 3質量%以下の濃度範囲で含むことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項5】 前記電解質は、炭酸エステルを含む溶媒に電解質塩としてリチウム塩が溶解された電解液を含むことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項6】 前記正極は、リチウム複合酸化物を含むことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項7】 前記負極は、炭素材料、金属カルコゲン化物、ケイ素、ケイ素化合物、リチウム金属およびリチウム合金のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項3記載の二次電池。

【請求項8】 前記負極は、炭素材料として易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項7記載の二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電解質塩を含む電解質およびそれを用いた二次電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩により、電子機器の小型・軽量化が次々と実現されている。それに伴い、ポータブル用電源としての電池に対してもますます小型・軽量かつ高エネルギー密度化への要求が高まっている。そこで、最近では、この要求に応えるものとして、リチウムイオン(Li<sup>+</sup>)を電極反応種として利用し、非水系の電解液を用いた二次電池が注目されている。このような二次電池としては、例えば、正極にリチウム含有複合化合物を用い、負極にリチウムイオンを吸蔵・離脱可能な酸化物あるいは炭素等の層状化合物を用いたリチウムイオン二次電池、または負極にリチウム(Li)金属あるいはその合金を用いたリチウム金属二次電池が知られている。これらの二次電池は、ニッケル・カドミウム電池や鉛電池のような従来の水系電解液を用いた二次電池よりも高いエネルギー密度を得ることができるので、電池の小型・軽量化を実現しやすいという特徴を有している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これら非水系の二次電池は作動電圧が水系二次電池よりも高いので、それに用いる電解液には高度な耐酸化性と耐還元性が要求されるという問題があった。例えば、正極にLiCoO<sub>2</sub>に代表されるようなリチウム含有複合酸化物を用い、負極に炭素材料を用いたリチウムイオン二次電池では、満充電状態において正極の電位が4. 25V

(Li/Li<sup>+</sup>電位)にも達し、負極の電位が数mVから数十mV(Li/Li<sup>+</sup>電位)付近まで推移する。すなわち、これらの二次電池では、充電時に正極近傍の電解液が非常に酸化されやすく、負極近傍の電解液が非常に還元されやすい状態となる。よって、電解液の化学的変性反応が起こりやすく、この反応が電池の電気化学的特性、特に容量特性を劣化させる原因の一つとなっていた。

【0004】本発明はかかる問題点を鑑みてなされたもので、その目的は、耐酸化性および耐還元性に優れた電解質およびそれを用いた二次電池を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明による電解質は、電解質塩と、1, 3-ジオキソランとを含むものである。

【0006】本発明による二次電池は、正極および負極と共に、電解質塩を含む電解質を備えた二次電池であって、電解質が1, 3-ジオキソランを含むようにしたものである。

【0007】本発明による電解質では、1, 3-ジオキソランを含んでいるので、酸化雰囲気および還元雰囲気中において化学的変性反応が生じにくい。

【0008】本発明による二次電池では、充電状態において正極が高電位、負極が低電位になり、これら電極近傍で電極と電解質との化学的変性反応を生じやすい状態となる。ここでは、本発明の電解質を備えているので、電極近傍における化学的変性反応が抑制され、これによる容量の劣化が防止される。

## 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0010】本発明の一実施の形態に係る電解質は、電解質塩としてのリチウム塩と、1, 3-ジオキソランとを含んで構成されている。より具体的には、例えば、溶媒にリチウム塩が溶解された電解液を含むと共に、この電解液において1, 3-ジオキソランを所定の濃度範囲で含んでいる。この電解質では、1, 3-ジオキソランを含有することにより、酸化雰囲気あるいは還元雰囲気中においても、不可逆反応などの化学的変性反応が抑制されるようになっている。電解液における1, 3-ジオキソランの濃度は、6. 3質量%以下であることが好ましい。これよりも濃度が高いと、電解質のイオン伝導性

が劣化してしまうからである。また、電解液における1, 3-ジオキソランの濃度は、0.001質量%以上とすることがより好ましい。濃度が低すぎると、電解質の化学的変性反応を十分に抑制することができないからである。

【0011】溶媒には、高誘電率、高粘度の高粘度溶媒と、低誘電率、低粘度の低粘度溶媒とがあり、これらのうちの1種または2種以上が混合して用いられている。高粘度溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート (ethylene carbonate ; EC) , プロピレンカーボネート (propylene carbonate ; PC) , ブチレンカーボネート (butylene carbonate ; BC) あるいはビニレンカーボネート (vinylene carbonate ; VC) などの炭酸エステルが挙げられ、その他にもスルホラン酸、ブチロラクトン酸またはバレロラクトン酸が挙げられる。低粘度溶媒としては、ジエチルカーボネートあるいはジメチルカーボネートなどの対称構造を有する鎖状炭酸エステル、メチルエチルカーボネートあるいはメチルプロピルカーボネートなどの非対称構造を有する鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルあるいはプロピオン酸エチルなどのカルボン酸エステル、またはリン酸トリメチルあるいはリン酸トリエチルなどのリン酸エステルなどが挙げられる。

【0012】中でも、溶媒としては、高粘度溶媒を主溶媒とし、低粘度溶媒を副溶媒として添加したものが好ましい。このように混合することによりイオン伝導性を高めることができるからである。また、溶媒には炭酸エステルを用いることが好ましい。電気化学的に安定であると共に、イオン伝導度を高くすることができるからである。

【0013】なお、溶媒には、主溶媒および副溶媒の作用を補助したり、あるいは新たな作用を付加するための補助溶媒を更に添加したものをを用いるようにしてもよい。補助溶媒としては、例えば、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシメタン、γ-ブチロラクトン、バレロラクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、4-メチル-1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、2, 4-ジフルオロアニソール、2, 6-ジフルオロアニソールなどが挙げられる。これらのうち、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートあるいはビニレンカーボネートなどの炭酸エステルが好ましい。補助溶媒の添加量は、電解質全体の40容量%以下となるようにされることが好ましく、20容量%以下とされればより好ましい。

【0014】リチウム塩としては、 $\text{LiPF}_6$  ,  $\text{LiClO}_4$  ,  $\text{LiAsF}_6$  ,  $\text{LiBF}_4$  ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$  ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$  ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  ,  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  ,

$\text{LiCl}$  あるいは  $\text{LiBr}$  が適当であり、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられている。なお、2種以上を混合して用いる場合には、 $\text{LiPF}_6$  を主成分とすることが好ましい。

【0015】このような構成を有する電解質は、例えば、溶媒にリチウム塩を溶解させたのち、1, 3-ジオキソランを添加することにより製造することができる。

【0016】この電解質は、例えば、次のようにして二次電池に用いられる。

【0017】図1は、本実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆる円筒型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えば、ニッケルの鍍金がされた鉄(Fe)により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12, 13がそれぞれ配置されている。

【0018】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient ; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかしめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電気的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電気的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0019】巻回電極体20は、例えばセンターピン24を中心にして巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウム(Al)などよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電気的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電気的に接続されている。

【0020】正極21は、例えば、正極合剤層と正極集電体層とにより構成されており、正極集電体層の両面あるいは片面に正極合剤層が設けられた構造を有している。正極集電体層は、例えば、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成され

ている。正極合剤層は、例えば、正極材料と、カーボンブラックあるいはグラファイトなどの導電剤と、ポリフッ化ビニリデンなどの結着剤とを含有して構成されている。

【0021】正極材料としては、例えば、金属酸化物、金属硫化物あるいは特定の高分子材料などが好ましく、電池の使用目的に応じてそれらのいずれか1種または2種以上が選択される。中でも、 $\text{Li}$ 、 $\text{MO}_2$  で表されるリチウム複合酸化物は、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。この組成式において、 $M$ は遷移金属およびアルミニウムのうちの少なくとも1種を表している。遷移金属としては、コバルト ( $\text{Co}$ )、ニッケル ( $\text{Ni}$ )、マンガン ( $\text{Mn}$ )、鉄、バナジウム

( $\text{V}$ )、およびチタン ( $\text{Ti}$ ) のうちの少なくとも1種が好ましい。なお、 $x$ の値は電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.12$ である。このようなリチウム複合酸化物の具体例としては、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$  (但し、 $0 \leq x \leq 1$ ) あるいは $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ などが挙げられる。

【0022】この正極21は、充放電容量を大きくするという見地からいうと、定常状態 (例えば5回程度充放電を繰り返した後) において、負極材料1gあたり280mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含むことが好ましい。また、350mAh以上の充放電容量相当分のリチウムを含めばより好ましい。但し、このリチウムは必ずしも正極21から全て供給される必要はなく、電池内全体において存在するようにしてもよい。例えば、負極22にリチウム金属などを貼り合わせることで電池内のリチウムを補充することも可能である。なお、電池内のリチウム量は、電池の放電容量を測定することにより定量される。

【0023】負極22は、例えば、負極合剤層と負極集電体層とにより構成されており、負極集電体層の両面あるいは片面に負極合剤層が設けられた構造を有している。負極集電体層は、例えば、銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。負極合剤層は、負極材料として、例えば、リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料、またはリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料を含んでいる。なお、負極材料には、リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料とリチウムを吸蔵および離脱することが可能な材料とが複合化されたものを用いることも可能である。

【0024】リチウムを析出あるいは溶解することが可能な材料としては、例えば、リチウム金属あるいはリチウム合金が挙げられる。リチウム合金には、例えば、アルミニウム、スズ ( $\text{Sn}$ )、亜鉛 ( $\text{Zn}$ )、鉛 ( $\text{Pb}$ )、ケイ素 ( $\text{Si}$ )、ガリウム ( $\text{Ga}$ )、インジウム ( $\text{In}$ )、コバルト ( $\text{Co}$ )、チタン ( $\text{Ti}$ ) およびカドミウム ( $\text{Cd}$ ) のうちの1種または2種以上とリチウ

ムとの合金がある。これらリチウム金属あるいはリチウム合金は、高いエネルギー密度が得られると共に、自己放電を少なくすることができるので好ましい。

【0025】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料としては、例えば、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛などの炭素材料が挙げられる。このような炭素材料は、優れた充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。中でも、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素は、安価に、容易に入手することができるので好ましい。

【0026】炭素材料のうち易黒鉛化性炭素は、真密度が $2.10 \text{ g/cm}^3$ 以上であるものが好ましく、 $2.18 \text{ g/cm}^3$ 以上であればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが14.0nm以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔が0.340nm未満であることが好ましく、0.335nm以上0.337以下の範囲内であればより好ましい。

【0027】このような物性を有する易黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $\text{N}_2$ ) などの不活性ガス気流中において300~700℃で炭化し、1~100℃/minの速度で900~1500℃まで昇温してこの温度を0~30時間程度保持し仮焼すると共に、2000℃以上、好ましくは2500℃以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0028】その際、出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留 (真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3,5-ジメチルフェノール樹脂などがある。これらの石炭あるいはピッチを用いる場合、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる (液相炭素化過程)。

【0029】有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体 (例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド)、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フトラジ

ン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0030】また、難黒鉛化性炭素は、(002)面の面間隔が0.37nm以上、真密度が1.70g/cm<sup>3</sup>未満であると共に、空気中での示差熱分析(differential thermal analysis; DTA)において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0031】このような物性を有する難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1000℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300～700℃で炭化した(固相炭素化過程)のち、毎分1～100℃の速度で900～1300℃まで昇温してこの温度を0～30時間程度保持することにより行う。

【0032】なお、有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類などを用いることもできる。更に、水素原子(H)と炭素原子(C)との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素を含む官能基を導入(いわゆる酸素架橋)させた化合物を用いることもできる。この化合物における酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい。難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチには、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、およびアスファルトなどを蒸留(真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留)、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られるものがある。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニア、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0033】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料としては、また、金属カルコゲン化合物が挙げられる。金属カルコゲン化合物は、概してリチウムを吸蔵する能力が大きいので好ましい。中でも、遷移金属を含有する酸化物が好ましく、このような遷移金属含有酸化物としては、例え

ば、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化モリブデン、酸化タングステン、酸化チタン、酸化スズあるいは酸化ケイ素などが挙げられる。これらは、結晶でも非結晶でもよい。なお、これらの酸化物のうち、正極21の電位がリチウム金属電位に近くなるものを用いるとより好ましい。

【0034】リチウムを吸蔵・離脱可能な材料としては、更に、ケイ素またはケイ素化合物が挙げられる。ケイ素化合物としては、SiB<sub>4</sub>、SiB<sub>6</sub>、Mg<sub>2</sub>Si、Mg<sub>2</sub>Sn、Ni<sub>2</sub>Si、TiSi<sub>2</sub>、MoSi<sub>2</sub>、CoSi<sub>2</sub>、NiSi<sub>2</sub>、CaSi<sub>2</sub>、CrSi<sub>2</sub>、Cu<sub>3</sub>Si、FeSi<sub>2</sub>、MnSi<sub>2</sub>、NbSi<sub>2</sub>、TaSi<sub>2</sub>、VSi<sub>2</sub>、WSi<sub>2</sub>あるいはZnSi<sub>2</sub>などが挙げられる。これらのケイ素化合物またはケイ素は、高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0035】なお、リチウムを吸蔵・離脱可能な材料には、上述したもの他に、ポリアセチレンあるいはポリピロールなどの高分子材料などがある。

【0036】セパレータ23は、例えば、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどのポリオレフィン系の材料よりなる多孔質膜、またはセラミック性の不織布などの無機材料よりなる多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。

【0037】このセパレータ23には本実施の形態に係る液状の電解質(すなわち、電解液)が含浸されている。通常、二次電池では、充電時に正極21が高電位となり正極21近傍の電解質が酸化されやすくなると共に、負極22が低電位となり負極22近傍の電解質が還元されやすくなるが、本実施の形態では電解質に1,3-ジオキソランを含むことにより、電解質の化学的変性反応を抑制し、正極21および負極22の容量の劣化を防止するようになっている。この電解質における1,3-ジオキソランの濃度は、既に述べたように、6.3質量%以下であることが好ましく、0.001質量%以上とすることがより好ましい。ここでは、6.3質量%以下とすることにより、電解質のイオン伝導性の低下に伴う電池の内部抵抗の増大が防止され、容量の劣化が防止されと共に、0.001質量%以上とすることにより、正極21および負極22と電解質との化学的変性反応(不可逆反応)に伴う容量の劣化が防止される。

【0038】なお、負極22が黒鉛または易黒鉛化性炭素を含む場合には、電解質の主溶媒にエチレンカーボネート、あるいはエチレンカーボネートの水素原子をハロゲンで置換した化合物を用いることが好ましい。これらは、他の高粘度溶媒に比べて黒鉛により分解されにくいからである。但し、補助溶媒としてであれば、プロピレンカーボネートのように黒鉛との反応性が高いものを用いてもよい。特に、本実施の形態では、電解質に1,3

ージオキソランを含んでおり、溶媒の分解が抑制されるので、このように反応性が高いものであっても比較的多く含めるようにしてもよい。

【0039】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0040】まず、例えば、正極材料と導電剤と結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製する。

【0041】次いで、例えば、負極材料と結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチルピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。この負極合剤スラリーを負極集電体層に塗布し溶剤を乾燥させたのち、ローラープレス機などにより圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製する。

【0042】続いて、正極集電体層に正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体層に負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード26の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード27の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、本実施の形態に係る電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0043】この二次電池は次のように作用する。

【0044】この二次電池では、充電を行うと、例えば、正極21からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して負極22に吸蔵される。その際、正極21は高電位となり、負極22は低電位となる。また、放電を行うと、例えば、負極22からリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解質を介して正極21に吸蔵される。ここでは、電解質に1, 3-ジオキソランが含まれているので、充電時における電解質の化学的変性反応が抑制される。

【0045】このように本実施の形態に係る電解質によれば、1, 3-ジオキソランを含むようにしたので、酸化雰囲気および還元雰囲気中における化学的変性反応の発生を効果的に防止することができ、耐酸化性および耐還元性を向上させることができる。よって、この電解質を用いて二次電池を構成すれば、充電時において正極2

1が高電位となり、負極22が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極21および負極22の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができる。

【0046】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図1を参照して詳細に説明する。

【0047】（実施例1〜9）まず、炭酸リチウム ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) 0.5molに対して炭酸コバルト ( $\text{CoCO}_3$ ) 1molの割合でこれらを混合し、空気中において900℃で5時間焼成した。得られた焼成物についてX線回折測定により構造解析を行ったところ、JCPDSファイルに登録されている $\text{LiCoO}_2$ の回折ピークとよく一致しており、得られた焼成物は $\text{LiCoO}_2$ であることが確認された。次いで、 $\text{LiCoO}_2$ を粉砕した。なお、粉砕した $\text{LiCoO}_2$ 粉末についてレーザ回折法により平均粒径を測定したところ、累積50%粒径が15μmであった。

【0048】続いて、この $\text{LiCoO}_2$ 粉末を正極材料とし、 $\text{LiCoO}_2$ 粉末95質量部に対して炭酸リチウム粉末5質量部の割合で混合した混合物を91重量部、導電剤として鱗片状黒鉛を6重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを3重量部の割合でそれぞれ混合して正極合剤を調製した。そののち、この正極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚さ20μmの帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して正極合剤層を形成し、正極21を作製した。正極21を作製したのち、正極集電体層の一端側にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0049】また、鱗片状黒鉛を負極材料として90重量部、結着剤としてポリフッ化ビニリデンを10重量部の割合で混合して負極合剤を調製し、この負極合剤を溶剤であるN-メチルピロリドンに分散して負極合剤スラリーとした。次いで、このスラリーを厚さ10μmの帯状銅箔よりなる負極集電体層の両面に塗布し乾燥させ、圧縮成型して負極合剤層を形成し、負極22を作製した。そののち、負極集電体層の一端側に銅製の負極リード26を取り付けた。

【0050】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚さ25μmの微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径14mmの巻回電極体20を作製した。

【0051】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケル鍍



金した鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を注入した。

【0052】電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとを等容量混合した溶媒に電解質塩として $\text{LiPF}_6$ を $1.0\text{mol/dm}^3$ の割合で溶解させたのち、これに1,3-ジオキソランを添加したもの\*

\*を用いた。その際、実施例1～9で1,3-ジオキソランの添加量をそれぞれ変化させ、電解液における1,3-ジオキソランの濃度を表1に示したように調整した。

【0053】

【表1】

	1,3-ジオキソラン 添加濃度 (質量%)	2サイクル目の 放電容量 (mAh)	10サイクル目の 放電容量 (mAh)
実施例1	0.5	873	855
実施例2	1.0	879	860
実施例3	2.3	878	859
実施例4	3.5	876	858
実施例5	4.3	875	856
実施例6	5.2	872	851
実施例7	6.3	870	848
実施例8	6.4	857	836
実施例9	6.5	855	835
比較例1	添加せず	854	834

【0054】電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、図1に示した円筒型の二次電池を得た。電池の大きさは、直径14mm、高さ65mmとした。

【0055】なお、実施例1～9に対する比較例1として、電解液に1,3-ジオキソランを添加しなかったことを除き、他は実施例1～9と同様にして二次電池を作製した。また、実施例1～9に対する比較例2～6とし※

※て、1,3-ジオキソランに代えて電解液に2-メチルテトラヒドロフランを添加したことを除き、他は実施例1～9と同様にして二次電池を作製した。その際、比較例2～6で2-メチルテトラヒドロフランの添加量をそれぞれ変化させ、電解液における2-メチルテトラヒドロフランの濃度を表2に示したように調整した。

【0056】

【表2】

	2-メチルテトラ ヒドロフラン 添加濃度 (質量%)	2サイクル目の 放電容量 (mAh)	10サイクル目の 放電容量 (mAh)
比較例2	0.5	841	826
比較例3	1.0	832	815
比較例4	2.3	833	816
比較例5	3.5	827	807
比較例6	4.3	814	788

【0057】このようにして得られた実施例および比較例の二次電池について、充放電を10サイクル行い、2サイクル目および10サイクル目の放電容量をそれぞれ求めた。その際、充電は、400mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行うと共に、そののち4.2Vの定電圧で充電時間の総計が4時間に達するまで行っ

た。一方、放電は、400mAの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで行った。得られた結果を表1または表2に示す。

【0058】表1および表2から分かるように、実施例1～9の2サイクル目の放電容量は、比較例1～6のいずれの放電容量よりもそれぞれ大きかった。また、10

サイクル目についても、実施例1～9の放電容量の方が比較例1～6よりもそれぞれ大きかった。すなわち、電解液に1, 3-ジオキソランを含ませるようにすれば、放電容量を向上させることができると共に、充放電サイクルを繰り返しても同様の効果が得られることが分かった。特に、実施例1～7の放電容量は、2サイクル目および10サイクル目のいずれにおいても実施例8, 9よりも大きく、1, 3-ジオキソランを6.3質量%以下の濃度範囲で含めばより大きな放電容量を得られることが分かった。なお、比較例2～6では、このような容量の改善が見られないことから、この効果は1, 3-ジオキソランの化学構造に由来するものであると考えられる。

【0059】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例では、溶媒にリチウム塩を溶解させた電解液を用いた二次電池について説明したが、電解液に代えて、リチウム塩を含有する電解液を高分子化合物に保持させたゲル状の電解質、イオン伝導性を有する高分子化合物にリチウム塩を分散させた固体状の電解質あるいは固体状の無機伝導体にリチウム塩を保持させた電解質などの他の電解質を用いるようにしてもよい。

【0060】また、上記実施の形態では、有機材料を熱処理した後に粉碎して易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素を得る場合について説明したが、粉碎は炭化工程あるいは昇温工程の前または後に行うようにしてもよい。

【0061】更に、上記実施の形態では、易黒鉛化性炭素の生成方法として、有機材料を必要に応じて炭化して仮焼したのち、熱処理を行う方法について具体例を挙げて説明したが、出発原料を成型したのち熱処理を行って得られる黒鉛化成型体を粉碎・分級することによって生成することもできる。黒鉛化成型体は、具体的には、フィラーとなるコークスと成型剤または焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、得られた成型体を1000℃以下の低温で熱処理し、溶融させたバインダーピッチを成型体に含浸させるというピッチ含浸/熱処理工程を数回繰り返して、更に高温で熱処理することにより生成することができる。このようにして生成される黒鉛化成型体の粉末は、嵩密度および破壊強度が高くなっており、電池性能を良好なものとすることができる。また、フィラーとバインダーピッチとを出発原料としているので、多結晶体として黒鉛化すると共に、原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生し、このガスの流路に微小の空孔が形成される。空孔が形成されると、負極の反応、すなわちリチウムの挿入および離脱が進行しやすくなり、その点においても電池性能を良好なものとすることができる。更に、空孔が形成

されていると、工業的に処理効率が高いという利点も有する。ちなみに、フィラーとして成型性または焼結性を有するものを用いる場合には、バインダーピッチを用いる必要はない。

【0062】また、上記実施の形態では、炭素材料として、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素あるいは黒鉛を例に挙げたが、リン、酸素および炭素を主成分とする化合物（特開平3-137010号公報参照）も難黒鉛化性炭素材料と同様の物理パラメータを示し、負極材料として好ましい。

【0063】更に、上記実施の形態および実施例では、巻回構造を有する円筒型の二次電池について一例を具体的に挙げて説明したが、本発明は他の構成を有する円筒型の二次電池についても適用することができる。また、円筒型以外のコイン型、ボタン型、角型あるいはラミネートフィルムの内部に電池素子が封入された型などの他の形状を有する二次電池についても同様に適用することができる。

【0064】加えて、上記実施の形態および実施例では、本発明の電解質を二次電池に用いる場合について説明したが、一次電池などの他の電池についても同様に適用することができる。また、コンデンサ、キャパシタあるいはエレクトロクロミック素子などの他の電気デバイスに用いることもできる。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように請求項1または請求項2記載の電解質によれば、1, 3-ジオキソランを含むようにしたので、酸化雰囲気および還元雰囲気における化学的変性反応の発生を効果的に防止することができる。耐酸化性および耐還元性を向上させることができるという効果を奏する。

【0066】また、請求項3ないし請求項8のいずれか1項に記載の二次電池によれば、本発明の電解質を用いるようにしたので、充電時において正極が高電位となり、負極が低電位となっても、電解質の化学的変性反応を抑制することができ、正極および負極の容量の劣化を防止することができる。よって、電池の高容量化および高エネルギー密度化を図ることができるという効果を奏する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態に係る電解質を用いた二次電池の構成を表す断面図である。

【符号の説明】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、16…熱感抵抗素子、17…ガスケツト、20…巻回電極体、21…正極、22…負極、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図1】

